

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

## PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>0050/050520</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/ 06561</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>11/07/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>26/07/1999</b>
Anmelder <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

#### 1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

#### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

#### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

#### 6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. —

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>✓ "VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN OLIGOMERISIERUNG VON MONOOLEFINEN" RESEARCH DISCLOSURE, Nr. 415, November 1998 (1998-11), Seiten 1445-1451, XP000824939 Havant ISSN: 0374-4353 Seite 1446 -Seite 1447 ----</p>	1-6
X	<p>✓ CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 4, 28. Juli 1986 (1986-07-28) Columbus, Ohio, US; abstract no. 24768u, Seite 10; XP002150496 Zusammenfassung &amp; JP 60 258211 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 20. Dezember 1985 (1985-12-20) ----</p>	1-6
X	<p>✓ US 2 909 574 A (R. A. WOODLE) 20. Oktober 1959 (1959-10-20) Ansprüche ----</p>	1-10
X	<p>✓ US 3 242 641 A (E. C. MAKIN JR) 29. März 1966 (1966-03-29) Ansprüche ----</p>	1-6
X	<p>✓ EP 0 395 857 A (HÜLS CHEMISCHE WERKE AG) 7. November 1990 (1990-11-07) Ansprüche Spalte 4, Zeile 53 - Zeile 57 ----</p>	1-6
X	<p>✓ DE 36 12 443 A (ERDÖLCHEMIE GMBH) 22. Oktober 1987 (1987-10-22) Ansprüche ----</p>	1,2,4,5
X	<p>✓ WO 98 40450 A (AMOCO CORPORATION) 17. September 1998 (1998-09-17) Ansprüche Seite 8, Zeile 21 - Zeile 26 ----</p>	1,2,4-6
P,X	<p>✓ WO 99 59943 A (BP AMOCO CORPORATION) 25. November 1999 (1999-11-25) Seite 8, Zeile 20 - Zeile 25 Ansprüche -----</p>	1,2,4-6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

P 00/06561

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1262261	B		NONE	
DE 1187603	B		NONE	
DE 1183491	B		NONE	
GB 879506	A		NONE	
JP 60258211	A	20-12-1985	JP 5050525 B	29-07-1993
US 2909574	A	20-10-1959	NONE	
US 3242641	A	29-03-1966	NONE	
EP 0395857	A	07-11-1990	DE 3914817 A	08-11-1990
			AT 110047 T	15-09-1994
			AU 620987 B	27-02-1992
			AU 5473590 A	08-11-1990
			BG 60554 B	28-08-1995
			BR 9002090 A	13-08-1991
			CA 2015789 A	05-11-1990
			CS 9002220 A	15-01-1992
			DD 294245 A	26-09-1991
			DE 59006810 D	22-09-1994
			ES 2058640 T	01-11-1994
			FI 94623 B	30-06-1995
			HU 54332 A,B	28-02-1991
			JP 2306926 A	20-12-1990
			JP 2726138 B	11-03-1998
			KR 9706883 B	30-04-1997
			NO 178297 B	20-11-1995
			PT 93819 A,B	08-01-1991
			RU 2058976 C	27-04-1996
			US 5177282 A	05-01-1993
			ZA 9003391 A	27-02-1991
DE 3612443	A	22-10-1987	NONE	
WO 9840450	A	17-09-1998	US 6080905 A	27-06-2000
			AU 6671598 A	29-09-1998
			EP 0964904 A	22-12-1999
			US 6124517 A	26-09-2000
WO 9959943	A	25-11-1999	US 6124517 A	26-09-2000
			AU 3668999 A	06-12-1999

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGESTANDES

IPK 7 C07C7/12 C07C7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 12 62 261 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 7. März 1968 (1968-03-07) Ansprüche	1, 2, 4-6
X	DE 11 87 603 B (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 25. Februar 1965 (1965-02-25) Ansprüche	1, 2, 4-6
X	DE 11 83 491 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 17. Dezember 1964 (1964-12-17) Ansprüche	1, 2, 4-6
X	GB 879 506 A (SHELL RESEARCH) 11. Oktober 1961 (1961-10-11) Ansprüche Seite 3, Zeile 10 - Zeile 13	1, 2, 4-10

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Geyt, J

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 09 April 2001 (09.04.01)	
<b>International application No.</b> PCT/EP00/06561	<b>Applicant's or agent's file reference</b> 0050/050520
<b>International filing date</b> (day/month/year) 11 July 2000 (11.07.00)	<b>Priority date</b> (day/month/year) 26 July 1999 (26.07.99)
<b>Applicant</b> UHR, Hermann et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

20 January 2001 (20.01.01)

☐

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was☐

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<b>The International Bureau of WIPO</b> <b>34, chemin des Colombettes</b> <b>1211 Geneva 20, Switzerland</b>	<b>Authorized officer</b>  <b>S. Mafla</b>
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

REPLACED BY  
ART 34 A-2001

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

## INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050520	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06561	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 11/07/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 26/07/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C7/12		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 1 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  20/01/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  24.09.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Sen, A  Tel. Nr. +49 89 2399 8328 

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06561

## I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-5                      ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

1-9                      eingegangen am                      06/09/2001    mit Schreiben vom    06/09/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,                      Seiten:
- ☐ Ansprüche,                      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,                      Blatt:

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06561

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-9
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-9
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**

## VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:  
**siehe Beiblatt**



- D1: DE 12 62 261 B  
D2: DE 11 87 603 B  
D3: DE 11 83 491 B  
D4: GB 879 506 A  
D5: CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 4; abstract no. 24768u  
D6: US-A-2 909 574  
D7: US-A-3 242 641  
D8: EP-A-0 395 857  
D9: DE 36 12 443 A  
D10: WO 98 40450 A  
D11: WO 99 59943 A  
D12: Research Disclosure, Nr. 415, Seiten 1445-1451 (1998)

## SEKTION V:

Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylbenzolen durch katalytische Umsetzung von Benzol und Olefinen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man den das Olefin enthaltenden Zufuhrstrom zur Reinigung über eine Absorptionsschicht leitet.

Die vorliegende Anmeldung erfüllt das in Artikel 33(2) PCT genannte Kriterium nicht, weil das Gegenstand der Ansprüche im Hinblick auf den gegebenen Stand der Technik nicht neu ist.

### **Die Verwendung eines Adsorptionsmittels zur Verringerung des Gehaltes an Verunreinigungen in Olefinen, Olefingemischen und olefinhaltigen**

**Kohlenwasserstoffgemischen ist bekannt:** siehe D1: Patentanspruch; siehe D2: Patentanspruch; Spalte 1, Zeile 20; siehe D3: Patentanspruch; siehe D4: Patentansprüche; Seite 3, Zeilen 10-13; siehe D5: Zusammenfassung; siehe D6: Ansprüche, Spalte 5, Zeilen 35-65; siehe D7: Ansprüche; siehe D8: Patentansprüche; Spalte 4, Zeilen 14-17 und 53-57; siehe D9: Ansprüche; siehe D10: Ansprüche; Seite 8, Zeilen 27-34; siehe D11: Seite 8, Zeilen 20-25; Ansprüche; siehe D12: das ganze Dokument. Der Entgegenhaltung D6 ist ganz deutlich zu entnehmen, dass **das Verfahren zur Reinigung von Olefinen auch in Alkylierungsverfahren eingesetzt und verwendet wird.**

Die Anmeldung erfüllt das in Artikel 33(3) PCT genannte Kriterium nicht.

Die im Stand der Technik zitierten, eingesetzten Adsorptionsmittel eignen sich ganz allgemein zur Behandlung üblicher monoolefinhaltiger Kohlenwasserstoffgemische, **mit**

dem Ziel den darin enthaltenen Anteil an Verunreinigungen zu verringern. Zu den üblicherweise in solchen Kohlenwasserstoffgemischen enthaltenen Verunreinigungen, e.g. Katalysatorgiften, zählen sauerstoffhaltige Verbindungen, sowie stickstoffhaltige und schwefelhaltige Verbindungen.

Es ist daher unklar, inwiefern das Verfahren auf einer erfinderischen Tätigkeit beruht, da aus dem Stand der Technik bereits hervorgeht, dass, zum Beispiel zur Verbesserung der Aktivität von Katalysatoren, durch das Behandeln der Olefinen enthaltenden Zufuhrströmen mit den beschriebenen Adsorptionsmitteln ein monoolefinhaltiges Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch erhalten wird, das einen reduzierten Gehalt an sauerstoff-, stickstoff- und/oder schwefelhaltigen Verunreinigungen aufweist. In der Beschreibung auf Seite 2, Zeilen 16-21 wird erwähnt, dass dieses Behandeln der Kohlenwasserstoffgemische "auch für Olefine enthaltende Zufuhrströme in anderen Verfahren verwendet werden kann, bei denen Katalysatoren zum Einsatz kommen". Eine Übertragung der aus den Entgegenhaltungen bekannten Reinigungsverfahren ist für den Fachmann naheliegend.

Der Schutzbereich der Ansprüche umfaßt Adsorbentien, die sich in ihrer Molekülstruktur sehr unterscheiden. So stellt sich die Frage, wie man die erfinderische Tätigkeit von so weitgefaßten "Verbindungen" feststellen kann, wenn eigentlich keine Angaben über eine Wirkung vorliegen.

#### SEKTION VIII:

In keiner der vorliegenden Beispielen wird ein Alkylierungsverfahren beschrieben, bei dem Olefine enthaltenden Zufuhrströmen zur Reinigung über eine Adsorptionsschicht geleitet werden.

Wenn die Beschreibung zur Auslegung der Ansprüche herangezogen wird, wird den Eindruck erweckt, dass diese Ansprüche nicht im beanspruchten Umfang gestützt sind.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylbenzolen durch katalytische Umsetzung von Benzol und Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man den das Olefin enthaltenden Zufuhrstrom zur Reinigung über eine Adsorptionsschicht leitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorptionsschicht Ruße, Aktivkohle, Aluminiumoxide, Kieselgele, natürlich oder synthetische Aluminate, Silikate, Aluminiumsilikate oder Zeolithe enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorptionsschicht einen Zeolithen vom Typ ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, Beta-Zeolith, Zeolith Y, dealuminierter Zeolith Y, Mordenite, Zeolith MCM-22, MCM-41, MCM-49, MCM-56 enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Adsorptionsschicht in einem Festbettreaktor befindet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Zufuhrstrom bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 300°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 45 bar über die Adsorptionsschicht leitet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Olefin Ethylen oder Propylen einsetzt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Lewis-Säuren oder Zeolithe verwendet.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in flüssiger oder gasförmiger Phase durchführt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich Benzol enthaltende Zufuhrströme über eine Adsorptionsschicht leitet.

We claim:

1. A process for purifying olefin-containing feed streams in  
5 polymerization or alkylation processes, which comprises  
passing the feed stream over an adsorption layer.
2. A process as claimed in claim 1, wherein the adsorption layer  
comprises carbon black, activated carbon, aluminum oxides,  
10 silica gels, natural or synthetic aluminates, silicates,  
aluminum silicates or zeolites.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the adsorption  
layer comprises a zeolite of the type ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12,  
15 ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, beta-zeolite, zeolite Y,  
dealuminated zeolite Y, mordenites, zeolite MCM-22, MCM-41,  
MCM-49 or MCM-56.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the  
20 adsorption layer is located in a fixed-bed reactor.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the  
feed stream is passed over the adsorption layer at from 0 to  
300°C and a pressure in the range from 1 to 45 bar.
- 25 6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the  
olefin used is ethylene or propylene.
7. A process for preparing alkylbenzenes by catalytic reaction  
30 of benzene and olefins, wherein the feed stream containing  
the olefin is pretreated by a process as claimed in any of  
claims 1 to 5.
8. A process as claimed in claim 7, wherein the catalysts used  
35 are Lewis acids or zeolites.
9. A process as claimed in claim 7 or 8, wherein the reaction is  
carried out in the liquid or gaseous phase.
- 40 10. A process as claimed in any of claims 7 to 9, wherein  
benzene-containing feed streams are also passed over an  
adsorption layer.

Purification of olefin-containing feed streams in polymerization or alkylation processes

5

Abstract

A process for purifying olefin-containing feed streams in polymerization or alkylation processes comprises passing the feed  
10 stream over an adsorption layer. Alkylbenzenes can be prepared by catalytic reaction of benzene and olefins which have been passed over an adsorption layer.

15

20

25

30

35

40

45

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/050520	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/06561	International filing date (day/month/year) 11 July 2000 (11.07.00)	Priority date (day/month/year) 26 July 1999 (26.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 7/12, 7/13		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>1</u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 20 January 2001 (20.01.01)	Date of completion of this report 24 September 2001 (24.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/06561

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-5, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. 1-9, filed with the letter of 06 September 2001 (06.09.2001),  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims		<b>YES</b>
	Claims	1-9	<b>NO</b>
Inventive step (IS)	Claims		<b>YES</b>
	Claims	1-9	<b>NO</b>
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	<b>YES</b>
	Claims		<b>NO</b>

**2. Citations and explanations**

D1: DE-B-12 62 261

D2: DE-B-11 87 603

D3: DE-B-11 83 491

D4: GB-A-879 506

D5: CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 105, No. 4; abstract  
no. 24768u

D6: US-A-2 909 574

D7: US-A-3 242 641

D8: EP-A-0 395 857

D9: DE-A-36 12 443

D10: WO-A-98/40450

D11: WO-A-99/59943

D12: Research Disclosure, No. 415, pages 1445-1451  
(1998)

The application relates to a method for producing alkylbenzenes by catalytically reacting benzene and olefins. The method is characterised in that the supply stream containing the olefin is guided through an absorption layer for purification purposes.

The present application does not satisfy the criterion stipulated in PCT Article 33(2), since the



subject matter of the claims is not novel over the cited prior art.

**The use of absorption means for reducing the amount of impurities in olefins, olefin mixtures and olefin-containing hydrocarbon mixtures is known:** see D1: the claim; D2: the claim and column 1, line 20; D3: the claim; D4: the claims and page 3, lines 10-13; D5: the abstract; D6: the claims and column 5, lines 35-65; D7: the claims; D8: the claims and column 4, lines 14-17 and 53-57; D9: the claims; D10: the claims and page 8, lines 27-34; D11: page 8, lines 20-25 and the claims; and D12: the entire document. It is extremely clear from D6 that **the method for purifying olefins is also used in alkylation methods.**

The application does not satisfy the criterion stipulated in PCT Article 33(3). The absorption means cited and used in the prior art are perfectly suitable for treating conventional hydrocarbon mixtures containing monoolefins **in order to reduce the amount of impurities contained therein.** The impurities usually contained in such hydrocarbon mixtures, for example catalytic poisons, also include oxygenic compounds and nitrogenous and sulphurous compounds.

It is therefore unclear to what extent the method involves an inventive step, since the prior art already shows that in order to improve catalytic activity, for example, treating supply streams containing olefins with the absorption means described produces a hydrocarbon mixture containing monoolefins that has less oxygenic, nitrogenous

and/or sulphurous impurities. Page 2, lines 16-21 of the description states that this treatment of hydrocarbon mixtures "can also be used for supply streams containing olefins in other methods in which catalysts are used". It is obvious to a person skilled in the art to transfer the purification method known from the citations.

The scope of protection of the claims comprises absorbents having very different molecular structures. This raises the question of how the inventive step of such different "compounds" can be determined when there is no actual indication of effect.

**VIII. Certain observations on the international application**

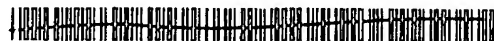
The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

None of the present examples describes an alkylation method in which supply streams containing olefins are fed through an absorption layer for purification purposes.

If the description is used to interpret the claims, the impression is created that the claimed scope of these claims is not fully protected.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. Februar 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/07383 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 7/12, 7/13

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06561

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Juli 2000 (11.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 34 144.31 26. Juli 1999 (26.07.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): UHR, Hermann

[DE/DE]; Max-Beckmann-Strasse 22c, D-67227 Frankenthal (DE). VODRAZKA, Wolfgang [DE/DE]; Am Rosenbühl 21, D-67251 Freinsheim (DE). MITULLA, Konrad [DE/DE]; Zum Gutshof 26, D-67071 Ludwigshafen (DE). DOSCH, Jürgen [DE/DE]; Alwin-Mittasch-Platz 12, D-67063 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CN, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

**Veröffentlicht:**

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING OLEFIN-CONTAINING SUPPLY FLOWS IN POLYMERISATION OR ALKYLATION PROCESSES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON OLEFINE ENTHALTENDEN ZUFUHRSTRÖMEN IN POLYMERISATIONS- ODER ALKYLIERUNGSVERFAHREN

(57) Abstract: The present invention relates to a method for purifying olefin-containing supply flows in polymerisation or alkylation processes, wherein said method involves feeding the supply flow through an adsorption layer. The invention also relates to methods for producing alkylbenzenes by the catalytic reaction of benzene and olefins fed through an adsorption layer.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zufuhrströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren, wobei man den Zufuhrstrom über eine Adsorptionsschicht leitet, sowie Verfahren zur Herstellung von Alkylbenzolen durch katalytische Umsetzung von Benzol und Olefinen, die über eine Adsorptionsschicht geleitet wurden.

WO 01/07383 A1

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C7/12 C07C7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 12 62 261 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 7. März 1968 (1968-03-07) Ansprüche	1,2,4-6
X	DE 11 87 603 B (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 25. Februar 1965 (1965-02-25) Ansprüche	1,2,4-6
X	DE 11 83 491 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 17. Dezember 1964 (1964-12-17) Ansprüche	1,2,4-6
X	GB 879 506 A (SHELL RESEARCH) 11. Oktober 1961 (1961-10-11) Ansprüche Seite 3, Zeile 10 - Zeile 13	1,2,4-10
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Oktober 2000

Abschließendes Datum des internationalen Recherchenberichts

07/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Gevt. J

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	"VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN OLIGOMERISIERUNG VON MONOOLEFINEN" RESEARCH DISCLOSURE, Nr. 415, November 1998 (1998-11), Seiten 1445-1451, XP000824939 Havant ISSN: 0374-4353 Seite 1446 -Seite 1447	1-6
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 4, 28. Juli 1986 (1986-07-28) Columbus, Ohio, US; abstract no. 24768u, Seite 10; XP002150496 Zusammenfassung & JP 60 258211 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 20. Dezember 1985 (1985-12-20)	1-6
X	US 2 909 574 A (R. A. WOODLE) 20. Oktober 1959 (1959-10-20) Ansprüche	1-10
X	US 3 242 641 A (E. C. MAKIN JR) 29. März 1966 (1966-03-29) Ansprüche	1-6
X	EP 0 395 857 A (HÜLS CHEMISCHE WERKE AG) 7. November 1990 (1990-11-07) Ansprüche Spalte 4, Zeile 53 - Zeile 57	1-6
X	DE 36 12 443 A (ERDÖLCHEMIE GMBH) 22. Oktober 1987 (1987-10-22) Ansprüche	1,2,4,5
X	WO 98 40450 A (AMOCO CORPORATION) 17. September 1998 (1998-09-17) Ansprüche Seite 8, Zeile 21 - Zeile 26	1,2,4-6
P,X	WO 99 59943 A (BP AMOCO CORPORATION) 25. November 1999 (1999-11-25) Seite 8, Zeile 20 - Zeile 25 Ansprüche	1,2,4-6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06561

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1262261	B	NONE	
DE 1187603	B	NONE	
DE 1183491	B	NONE	
GB 879506	A	NONE	
JP 60258211	A	20-12-1985	JP 5050525 B 29-07-1993
US 2909574	A	20-10-1959	NONE
US 3242641	A	29-03-1966	NONE
EP 0395857	A	07-11-1990	DE 3914817 A 08-11-1990 AT 110047 T 15-09-1994 AU 620987 B 27-02-1992 AU 5473590 A 08-11-1990 BG 60554 B 28-08-1995 BR 9002090 A 13-08-1991 CA 2015789 A 05-11-1990 CS 9002220 A 15-01-1992 DD 294245 A 26-09-1991 DE 59006810 D 22-09-1994 ES 2058640 T 01-11-1994 FI 94623 B 30-06-1995 HU 54332 A, B 28-02-1991 JP 2306926 A 20-12-1990 JP 2726138 B 11-03-1998 KR 9706883 B 30-04-1997 NO 178297 B 20-11-1995 PT 93819 A, B 08-01-1991 RU 2058976 C 27-04-1996 US 5177282 A 05-01-1993 ZA 9003391 A 27-02-1991
DE 3612443	A	22-10-1987	NONE
WO 9840450	A	17-09-1998	US 6080905 A 27-06-2000 AU 6671598 A 29-09-1998 EP 0964904 A 22-12-1999 US 6124517 A 26-09-2000
WO 9959943	A	25-11-1999	US 6124517 A 26-09-2000 AU 3668999 A 06-12-1999

Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zufuhrströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zufuhrströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren sowie Verfahren zur Herstellung von Alkylbenzolen durch  
10 katalytische Umsetzung von Benzol und Olefinen.

Ethylbenzol wird überwiegend durch katalytische Alkylierung von Benzol mit Ethylen erhalten. Als Katalysatoren werden in flüssiger Phase Aluminiumchlorid und in der Gasphase Lewis-Säuren oder  
15 synthetische Zeolithe verwendet. Zeolithe sind hochaktive Katalysatoren sowohl für die Alkylierung als auch für die Transalkylierung. Obwohl die Zeolithkatalysatoren weniger anfällig auf Wasser, Schwefel und andere Katalysatorgifte reagieren, verlieren sie mit der Zeit Ihre Aktivität und müssen periodisch regeneriert  
20 werden.

Zur Verlängerung der Lebensdauer von Zeolithkatalysatoren für Alkylierungsreaktionen wurden verschiedene Verfahren vorge-schlagen. Die WO 98/07673 beschreibt die Alkylierung von Benzol  
25 mit beispielsweise Propylen. Das Benzol wurde durch Überleitung über Mordenite vorbehandelt.

Nach der WO 89/12613 kann die Lebensdauer von Zeolithkatalysatoren bei der Transalkylierung von Polyalkylbenzolen durch Zusatz  
30 von gasförmigem Wasserstoff verlängert werden.

Die US 5,030,786 schlägt vor, bei der Alkylierungs- oder Transalkylierungsreaktion an Zeolithkatalysatoren den Wassergehalt im Aromatenzufuhrstrom auf unter 100 ppm zu senken. Die WO 93/00992  
35 findet dagegen, daß insbesondere in der Anfahrphase der Zeolithkatalysator bei der Alkylierung oder Transalkylierung ein Mindestwassergehalt von mehr als 3,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Katalysatorzusammensetzung, aufweisen sollte.

40 Die überwiegende Menge an Ethylen wird in Steamcrackern erzeugt. Die Ethylengehalt liegt in der Regel über 99,9 Gewichtsprozent. Daneben enthält es in geringen Mengen Schwefel, Sauerstoff, Acetylen, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Neben der Herstellung von Ethylbenzol wird Ethylen in großen Mengen zur  
45 Polymerisation zu Polyethylenen wie HDPE, LDPE und LLDPE



## 2

verwendet. Insbesondere für die Polymerisation wird ein sogenanntes "polymer grade ethylen" eingesetzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine Verfahren zur  
5 Verbesserung der Aktivität von Katalysatoren zur Olefinpolymerisation zu finden. Desweiteren sollte ein Verfahren zur Verlängerung der Lebensdauer und Verringerung der Recyclierungszeiten von Alkylierungs- bzw. Transalkylierungskatalysatoren bei der katalytischen Alkylierung von Benzol mit Olefinen, insbesondere an Zeolithkatalysatoren, gefunden werden.  
10

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zufuhrströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren gefunden, wobei man den Zufuhrstrom über eine Adsorptionsschicht leitet.  
15

Prinzipiell kann das Verfahren auch für Olefine enthaltende Zufuhrströme in anderen Verfahren verwendet werden. Besonders geeignet ist es jedoch für die Polymerisations- und Alkylierungsverfahren, bei denen Katalysatoren, die auf geringste Mengen an Verunreinigungen empfindlich sind, zum Einsatz kommen.  
20

Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen 2 bis 10 zu entnehmen.

25

Für die Adsorptionsschicht eignen sich kohlenstoffhaltige Adsorbentien, wie Ruße, Aktivkohle oder Kohlenstoffmolekularsiebe, sauerstoffhaltige Verbindungen wie Aluminiumoxide, Kieselgele, natürlich oder synthetische Aluminate, Silikate, Aluminiumsilikate oder Zeolithe und Molekularsiebe. Struktur, Eigenschaften und Herstellung von Zeolithen sind beispielsweise in Zeolite Molecular Sieves, Donald W. Breck, John Wiley&Sons, 1974; Atlas of Zeolite Structure Types, 3rd Ed. W.M. Meier und D. H. Olson, Butterworth-Heinemann, 1992 oder Handbook of Molecular Sieves, R. Szostak, Chapman&Hall, New York, 1992 beschrieben. Bevorzugte Zeolithe sind solche vom Typ ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, Beta-Zeolith, Zeolith Y, dealuminiierter Zeolith Y, Mordenite, Zeolith MCM-22, MCM-41, MCM-49, MCM-56 enthält. Weiterhin bevorzugt sind Tonerde oder aktiviertes  
30 Aluminiumoxid, insbesondere für alkalische Verunreinigungen. Gelegentlich werden auch Fuller-Erden verwendet. Aufgrund der Oberflächeneigenschaften werden für organische und nicht polare Verunreinigungen bevorzugt Kohlenstoffhaltige Adsorptionsmittel eingesetzt.  
40

45

Im allgemeinen werden die Adsorbentien in Form von Kugeln, Stäbchen oder Granulaten mit einer Außenabmessung von 1 bis 10 mm eingesetzt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Adsorbern mit festen, bewegten oder fluidisierten Betten abschnittsweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Besonders bevorzugt befindet sich die Adsorptionsschicht in einem Festbettreaktor. Zweckmäßigerweise verwendet man zwei oder mehrere Festbettadsorber, 10 die wechselseitig für die Reinigung des Olefinstromes bzw. für die Regeneration betrieben werden können. Die Größe des Adsorbers hängt von der Art und Menge der Verunreinigungen und den gewünschten Regenerierungszyklen ab.

- 15 Im allgemeinen wird der Olefin-Zufuhrstrom bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 300°C, bevorzugt 50 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 45 bar über die Adsorptionsschicht geleitet.

Bevorzugt werden als Olefin Ethylen oder Propylen eingesetzt.

- 20 Besonders bevorzugt setzt man "polymer-grade" Ethylen ein. Typische Spezifikationswerte für Ethylen finden sich in Ullmann, Encycl. of Industrial Chemistry, Vol. A10, Seite 87 und Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> Edition, Vol 9, Seite 907.

25

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Vorbehandlung von Ethylen oder Propylenzufuhrströmen bei der katalytischen Alkylierung von Benzolen verwendet, insbesondere durch Lewis-Säuren oder Zeolith-katalysierte Alkylierungsreaktionen. Solche

- 30 Verfahren sind z. B. in Ullmann, Encycl. of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Ed. Vol A10, Seiten 35 bis 43 beschrieben. Besonders bevorzugt wird es in der Zeolith-katalysierten Alkylierung oder Transalkylierung von Benzol und Ethylen eingesetzt. Solche Verfahren und geeignete Katalysatoren sind beispielsweise in US 5,902,917,

- 35 US 4,891,448, US 5,081,323, US 5,198,595, US 5,243,116 oder WO 98/07673 beschrieben.

Bei den Zeolith-katalysierten Alkylierungen wird für die Adsorptionsschicht besonders bevorzugt ein Zeolit vom gleichen Typ des 40 für den Katalysator verwendeten Zeolithen bzw. mit ähnlichen Porendurchmessern und Porengrößenverteilung verwendet.

Zweckmäßigerweise wird bei der Alkylierung von Benzol neben dem Ethylen bzw. Propylenzufuhrstrom auch die Benzol oder Alkyl- und

- 45 Polyalkylbenzol enthaltende Zufuhrströme über eine entsprechende Adsorptionsschicht geleitet. Als Adsorptionsmittel können hierfür

4

die für den Olefinzufuhrstrom verwendeten Adsorptionsmittel verwendet werden.

Beispiele

5

Beispiel 1

- 330 kg vorgetrocknetes Ethylen mit 6 ppb ( $10^{-9}$  kg/kg) organisch gebundenem Stickstoff (TON) aus dem Steam-Cracker der BASF
- 10 Aktiengesellschaft in Ludwigshafen wurden eine Woche bei Raumtemperatur über eine 5000 mm lange Säule, mit einem Durchmesser von 50 mm geleitet. Die Säule war mit 330 g Selexsorb COS® (Füllhöhe 2000 mm) gefüllt. Der Ethylenstrom betrug dabei 26 Liter/Min. Danach wurde das Adsorbens 5 h mit 300°C heißem
- 15 Stickstoff (20 Liter/h) gespült. Bei dieser Behandlung wurden die absorbierten, basischen, stickstoffhaltigen Verbindungen vom Selexsorb COS desorbiert. Der Stickstoff wurde durch Waschflaschen geleitet in denen sich 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> befanden. Die basischen Verbindungen wurden dabei in ihre schwefelsauren
- 20 Salze überführt. Der Gehalt an N-haltigen basischen Verbindungen in der Waschflüssigkeit wurde nach der Chemilumineszenz-Methode (ASTM D 6069) ermittelt.

Beispiele 2 bis 4

25

- Beispiel 1 wurde mit den in der Tabelle angegebenen Adsorbensien wiederholt. In den Beispielen 3 und 4 wurde die Desorption durch Eluieren des Adsorbens mittels 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> realisiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Wieder-
- 30 auffindungsrate ist ein Maß für die Adsorptionswirkung.

35

40

45

Tabelle: Reinigung von Ethylen mit 6 ppb TON (gesamter organisch gebundener Stickstoff)

5	Bei- spiel	Adsorbens	Desorption	Adsorbierte Menge TON** in $10^{-9}$ kg N/kg Ethylen	Wiederauf- findungsrate in %
10	1	Selexsorb COS	Stickstoff, 300°C	4	67
	2	Sylobead MS 544 HP	Stickstoff, 300°C	2	33
	3	Amberlyst 36 W	1 n $H_2SO_4$	5	83
15	4	Tonsil CO 614 G	1 n $H_2SO_4$	5	83

Adsorbensien:

- A: Selexsorb COS, aktiviertes Aluminiumoxid der Firma Alcoa
- 20 B: Sylobead MS 544 HP, hochporöses, kristallines Aluminiumsilikat der Firma Grace Davison, Porendurchmesser ungefähr 10 Å
- C: Amberlyst 36 W, Sulfoniertes Divinylbenzol/Styrol-Copolymer der Firma Rohm und Haas
- 25 D: Tonsil CO 614 G, Aluminiumsilikat der Firma Süd-chemie

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zufuhrströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man den Zufuhrstrom über eine Adsorptionsschicht leitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorptionsschicht Ruße, Aktivkohle, Aluminiumoxide, Kieselgele, natürlich oder synthetische Aluminate, Silikate, Aluminiumsilikate oder Zeolithe enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorptionsschicht einen Zeolithen vom Typ ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, Beta-Zeolith, Zeolith Y, dealuminiierter Zeolith Y, Mordenite, Zeolith MCM-22, MCM-41, MCM-49, MCM-56 enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Adsorptionsschicht in einem Festbettreaktor befindet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Zufuhrstrom bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 300°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 45 bar über die Adsorptionsschicht leitet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Olefin Ethylen oder Propylen einsetzt.
7. Verfahren zur Herstellung von Alkylbenzolen durch katalytische Umsetzung von Benzol und Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man den das Olefin enthaltenden Zufuhrstrom gemäß den Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5 vorbehandelt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Lewis-Säuren oder Zeolithe verwendet.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in flüssiger oder gasförmiger Phase durchführt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich Benzol enthaltende Zufuhrströme über eine Adsorptionsschicht leitet.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/06561

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C7/12 C07C7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 12 62 261 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 7 March 1968 (1968-03-07) claims	1,2,4-6
X	DE 11 87 603 B (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 25 February 1965 (1965-02-25) claims	1,2,4-6
X	DE 11 83 491 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 17 December 1964 (1964-12-17) claims	1,2,4-6
X	GB 879 506 A (SHELL RESEARCH) 11 October 1961 (1961-10-11) claims page 3, line 10 - line 13	1,2,4-10
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 October 2000

Date of mailing of the international search report

07/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Geyt, J

## INTERNATIONAL ARCH REPORT

Inter nal Application No

PCT/EP 00/06561

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	"VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN OLIGOMERISIERUNG VON MONOOLEFINEN" RESEARCH DISCLOSURE, no. 415, November 1998 (1998-11), pages 1445-1451, XP000824939 Havant ISSN: 0374-4353 page 1446 -page 1447	1-6
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 4, 28 July 1986 (1986-07-28) Columbus, Ohio, US; abstract no. 24768u, page 10; XP002150496 abstract & JP 60 258211 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 20 December 1985 (1985-12-20)	1-6
X	US 2 909 574 A (R. A. WOODLE) 20 October 1959 (1959-10-20) claims	1-10
X	US 3 242 641 A (E. C. MAKIN JR) 29 March 1966 (1966-03-29) claims	1-6
X	EP 0 395 857 A (HÜLS CHEMISCHE WERKE AG) 7 November 1990 (1990-11-07) claims column 4, line 53 - line 57	1-6
X	DE 36 12 443 A (ERDÖLCHEMIE GMBH) 22 October 1987 (1987-10-22) claims	1,2,4,5
X	WO 98 40450 A (AMOCO CORPORATION) 17 September 1998 (1998-09-17) claims page 8, line 21 - line 26	1,2,4-6
P,X	WO 99 59943 A (BP AMOCO CORPORATION) 25 November 1999 (1999-11-25) page 8, line 20 - line 25 claims	1,2,4-6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Klass. Aktenzeichen

PCT/EP 00/06561

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1262261 B		KEINE	
DE 1187603 B		KEINE	
DE 1183491 B		KEINE	
GB 879506 A		KEINE	
JP 60258211 A	20-12-1985	JP 5050525 B	29-07-1993
US 2909574 A	20-10-1959	KEINE	
US 3242641 A	29-03-1966	KEINE	
EP 0395857 A	07-11-1990	DE 3914817 A	08-11-1990
		AT 110047 T	15-09-1994
		AU 620987 B	27-02-1992
		AU 5473590 A	08-11-1990
		BG 60554 B	28-08-1995
		BR 9002090 A	13-08-1991
		CA 2015789 A	05-11-1990
		CS 9002220 A	15-01-1992
		DD 294245 A	26-09-1991
		DE 59006810 D	22-09-1994
		ES 2058640 T	01-11-1994
		FI 94623 B	30-06-1995
		HU 54332 A,B	28-02-1991
		JP 2306926 A	20-12-1990
		JP 2726138 B	11-03-1998
		KR 9706883 B	30-04-1997
		NO 178297 B	20-11-1995
		PT 93819 A,B	08-01-1991
		RU 2058976 C	27-04-1996
		US 5177282 A	05-01-1993
		ZA 9003391 A	27-02-1991
DE 3612443 A	22-10-1987	KEINE	
WO 9840450 A	17-09-1998	US 6080905 A	27-06-2000
		AU 6671598 A	29-09-1998
		EP 0964904 A	22-12-1999
		US 6124517 A	26-09-2000
WO 9959943 A	25-11-1999	US 6124517 A	26-09-2000
		AU 3668999 A	06-12-1999



Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zufuhrströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zufuhrströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren sowie Verfahren zur Herstellung von Alkylbenzolen durch  
10 katalytische Umsetzung von Benzol und Olefinen.

Ethylbenzol wird überwiegend durch katalytische Alkylierung von Benzol mit Ethylen erhalten. Als Katalysatoren werden in flüssiger Phase Aluminiumchlorid und in der Gasphase Lewis-Säuren oder  
15 synthetische Zeolithe verwendet. Zeolithe sind hochaktive Katalysatoren sowohl für die Alkylierung als auch für die Transalkylierung. Obwohl die Zeolithkatalysatoren weniger anfällig auf Wasser, Schwefel und andere Katalysatorgifte reagieren, verlieren sie mit der Zeit Ihre Aktivität und müssen periodisch regeneriert  
20 werden.

Zur Verlängerung der Lebensdauer von Zeolithkatalysatoren für Alkylierungsreaktionen wurden verschiedene Verfahren vorgeschlagen. Die WO 98/07673 beschreibt die Alkylierung von Benzol  
25 mit beispielsweise Propylen. Das Benzol wurde durch Überleitung über Mordenite vorbehandelt.

Nach der WO 89/12613 kann die Lebensdauer von Zeolithkatalysatoren bei der Transalkylierung von Polyalkylbenzolen durch Zusatz  
30 von gasförmigem Wasserstoff verlängert werden.

Die US 5,030,786 schlägt vor, bei der Alkylierungs- oder Transalkylierungsreaktion an Zeolithkatalysatoren den Wassergehalt im Aromatenzufuhrstrom auf unter 100 ppm zu senken. Die WO 93/00992  
35 findet dagegen, daß insbesondere in der Anfahrphase der Zeolithkatalysator bei der Alkylierung oder Transalkylierung ein Mindestwassergehalt von mehr als 3,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Katalysatorzusammensetzung, aufweisen sollte.

40 Die überwiegende Menge an Ethylen wird in Steamcrackern erzeugt. Die Ethylengehalt liegt in der Regel über 99,9 Gewichtsprozent. Daneben enthält es in geringen Mengen Schwefel, Sauerstoff, Acetylen, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Neben der Herstellung von Ethylbenzol wird Ethylen in großen Mengen zur  
45 Polymerisation zu Polyethylenen wie HDPE, LDPE und LLDPE

## 2

verwendet. Insbesondere für die Polymerisation wird ein sogenanntes "polymer grade ethylen" eingesetzt.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine Verfahren zur
- 5 Verbesserung der Aktivität von Katalysatoren zur Olefinpolymerisation zu finden. Desweiteren sollte ein Verfahren zur Verlängerung der Lebensdauer und Verringerung der Recyclierungszeiten von Alkylierungs- bzw. Transalkylierungskatalysatoren bei der katalytischen Alkylierung von Benzol mit Olefinen, insbesondere an Zeolithkatalysatoren, gefunden werden.
- 10

- Demgemäß wurde ein Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zufuhrströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren gefunden, wobei man den Zufuhrstrom über eine Adsorptionsschicht leitet.
- 15

- Prinzipiell kann das Verfahren auch für Olefine enthaltende Zufuhrströme in anderen Verfahren verwendet werden. Besonders geeignet ist es jedoch für die Polymerisations- und Alkylierungsverfahren, bei denen Katalysatoren, die auf geringste Mengen an Verunreinigungen empfindlich sind, zum Einsatz kommen.
- 20

Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen 2 bis 10 zu entnehmen.

- 25 Für die Adsorptionsschicht eignen sich kohlenstoffhaltige Adsorbentien, wie Ruße, Aktivkohle oder Kohlenstoffmolekularsiebe, sauerstoffhaltige Verbindungen wie Aluminiumoxide, Kiesele, natürlich oder synthetische Aluminate, Silikate, Aluminiumsilikate oder Zeolithe und Molekularsiebe. Struktur, Eigenschaften und Herstellung von Zeolithen sind beispielsweise in Zeolite Molecular Sieves, Donald W. Breck, John Wiley&Sons, 1974; Atlas of Zeolite Structure Types, 3<sup>rd</sup> Ed. W.M. Meier und D. H. Olson, Butterworth-Heinemann, 1992 oder Handbook of Molecular Sieves, R. Szostak, Chapman&Hall, New York, 1992 beschrieben. Bevorzugte Zeolithe sind solche vom Typ ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, Beta-Zeolith, Zeolith Y, dealuminiierter Zeolith Y, Mordenite, Zeolith MCM-22, MCM-41, MCM-49, MCM-56 enthält. Weiterhin bevorzugt sind Tonerde oder aktiviertes
- 30
- 35 Aluminiumoxid, insbesondere für alkalische Verunreinigungen. Gelegentlich werden auch Fuller-Erden verwendet. Aufgrund der Oberflächeneigenschaften werden für organische und nicht polare Verunreinigungen bevorzugt Kohlenstoffhaltige Adsorptionsmittel eingesetzt.
- 40

Im allgemeinen werden die Adsorbentien in Form von Kugeln, Stäbchen oder Granulaten mit einer Außenabmessung von 1 bis 10 mm eingesetzt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Adsorbern mit festen, bewegten oder fluidisierten Betten abschnittsweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Besonders bevorzugt befindet sich die Adsorptionsschicht in einem Festbettreaktor. Zweckmäßigerweise verwendet man zwei oder mehrere Festbettadsorber,
- 10 die wechselseitig für die Reinigung des Olefinstromes bzw. für die Regeneration betrieben werden können. Die Größe des Adsorbers hängt von der Art und Menge der Verunreinigungen und den gewünschten Regenerierungszyklen ab.
- 15 Im allgemeinen wird der Olefin-Zufuhrstrom bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 300°C, bevorzugt 50 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 45 bar über die Adsorptionsschicht geleitet.
- Bevorzugt werden als Olefin Ethylen oder Propylen eingesetzt.
- 20 Besonders bevorzugt setzt man "polymer-grade" Ethylen ein. Typische Spezifikationswerte für Ethylen finden sich in Ullmann, Encycl. of Industrial Chemistry, Vol. A10, Seite 87 und Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> Edition, Vol 9, Seite 907.
- 25 Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Vorbehandlung von Ethylen oder Propylenzufuhrströmen bei der katalytischen Alkylierung von Benzolen verwendet, insbesondere durch Lewis-Säuren oder Zeolith-katalysierte Alkylierungsreaktionen. Solche
- 30 Verfahren sind z. B. in Ullmann, Encycl. of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Ed. Vol A10, Seiten 35 bis 43 beschrieben. Besonders bevorzugt wird es in der Zeolith-katalysierten Alkylierung oder Transalkylierung von Benzol und Ethylen eingesetzt. Solche Verfahren und geeignete Katalysatoren sind beispielsweise in US 5,902,917,
- 35 US 4,891,448, US 5,081,323, US 5,198,595, US 5,243,116 oder WO 98/07673 beschrieben.

- Bei den Zeolith-katalysierten Alkylierungen wird für die Adsorptionsschicht besonders bevorzugt ein Zeolit vom gleichen Typ des
- 40 für den Katalysator verwendeten Zeolithen bzw. mit ähnlichen Porendurchmessern und Porengrößenverteilung verwendet.

- Zweckmäßigerweise wird bei der Alkylierung von Benzol neben dem Ethylen bzw. Propylenzufuhrstrom auch die Benzol oder Alkyl- und
- 45 Polyalkylbenzol enthaltende Zufuhrströme über eine entsprechende Adsorptionsschicht geleitet. Als Adsorptionsmittel können hierfür

4

die für den Olefinzufuhrstrom verwendeten Adsorptionsmittel verwendet werden.

Beispiele

5

Beispiel 1

- 330 kg vorgetrocknetes Ethylen mit 6 ppb ( $10^{-9}$  kg/kg) organisch gebundenem Stickstoff (TON) aus dem Steam-Cracker der BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen wurden eine Woche bei Raumtemperatur über eine 5000 mm lange Säule, mit einem Durchmesser von 50 mm geleitet. Die Säule war mit 330 g Selexsorb COS® (Füllhöhe 2000 mm) gefüllt. Der Ethylenstrom betrug dabei 26 Liter/Min. Danach wurde das Adsorbens 5 h mit 300°C heißem Stickstoff (20 Liter/h) gespült. Bei dieser Behandlung wurden die absorbierten, basischen, stickstoffhaltigen Verbindungen vom Selexsorb COS desorbiert. Der Stickstoff wurde durch Waschflaschen geleitet in denen sich 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> befanden. Die basischen Verbindungen wurden dabei in ihre schwefelsauren Salze überführt. Der Gehalt an N-haltigen basischen Verbindungen in der Waschflüssigkeit wurde nach der Chemilumineszenz-Methode (ASTM D 6069) ermittelt.

Beispiele 2 bis 4

25

- Beispiel 1 wurde mit den in der Tabelle angegebenen Adsorbensien wiederholt. In den Beispielen 3 und 4 wurde die Desorption durch Eluieren des Adsorbens mittels 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> realisiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Wieder-
- 30 auffindungsrate ist ein Maß für die Adsorptionswirkung.

35

40

45

## 5

Tabelle: Reinigung von Ethylen mit 6 ppb TON (gesamter organisch gebundener Stickstoff)

5	Bei- spiel	Adsorbens	Desorption	Adsorbierte Menge TON** in 10 <sup>-9</sup> kg N/kg Ethylen	Wiederauf- findungsrate in %
10	1	Selexsorb COS	Stickstoff, 300°C	4	67
	2	Sylobead MS 544 HP	Stickstoff, 300°C	2	33
	3	Amberlyst 36 W	1 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	83
15	4	Tonsil CO 614 G	1 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	83

## Adsorbensien:

- A: Selexsorb COS, aktiviertes Aluminiumoxid der Firma Alcoa
- 20 B: Sylobead MS 544 HP, hochporöses, kristallines Aluminiumsilikat der Firma Crace Davison, Porendurchmesser ungefähr 10 Å
- C: Amberlyst 36 W, Sulfoniertes Divinylbenzol/Styrol-Copolymer der Firma Rohm und Haas
- 25 D: Tonsil CO 614 G, Aluminiumsilikat der Firma Süd-chemie

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zufuhr-  
5 strömen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren,  
dadurch gekennzeichnet, daß man den Zufuhrstrom über eine  
Adsorptionsschicht leitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  
10 Adsorptionsschicht Ruße, Aktivkohle, Aluminiumoxide, Kiesel-  
gele, natürlich oder synthetische Aluminate, Silikate,  
Aluminiumsilikate oder Zeolithe enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  
15 die Adsorptionsschicht einen Zeolithen vom Typ ZSM-5, ZSM-11,  
ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, Beta-Zeolith, Zeolith  
Y, dealuminierter Zeolith Y, Mordenite, Zeolith MCM-22,  
MCM-41, MCM-49, MCM-56 enthält.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß sich die Adsorptionsschicht in einem Festbett-  
reaktor befindet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-  
25 zeichnet, daß man den Zufuhrstrom bei einer Temperatur im  
Bereich von 0 bis 300°C und einem Druck im Bereich von 1 bis  
45 bar über die Adsorptionsschicht leitet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-  
30 zeichnet, daß man als Olefin Ethylen oder Propylen einsetzt.
7. Verfahren zur Herstellung von Alkylbenzolen durch katalyti-  
sche Umsetzung von Benzol und Olefinen, dadurch gekennzeich-  
net, daß man den das Olefin enthaltenden Zufuhrstrom gemäß  
35 den Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5 vorbehandelt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man  
als Katalysatoren Lewis-Säuren oder Zeolithe verwendet.
- 40 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß  
man die Umsetzung in flüssiger oder gasförmiger Phase durch-  
führt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekenn-  
45 zeichnet, daß man zusätzlich Benzol enthaltende Zufuhrströme  
über eine Adsorptionsschicht leitet.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/06561

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C7/12 C07C7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 12 62 261 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 7 March 1968 (1968-03-07) claims	1,2,4-6
X	DE 11 87 603 B (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 25 February 1965 (1965-02-25) claims	1,2,4-6
X	DE 11 83 491 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 17 December 1964 (1964-12-17) claims	1,2,4-6
X	GB 879 506 A (SHELL RESEARCH) 11 October 1961 (1961-10-11) claims page 3, line 10 - line 13	1,2,4-10
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 October 2000

Date of mailing of the international search report

07/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Van Geyt, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No  
PCT/EP 00/06561

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	"VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN OLIGOMERISIERUNG VON MONOOLEFINEN" RESEARCH DISCLOSURE, no. 415, November 1998 (1998-11), pages 1445-1451, XP000824939 Havant ISSN: 0374-4353 page 1446 -page 1447	1-6
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 4, 28 July 1986 (1986-07-28) Columbus, Ohio, US; abstract no. 24768u, page 10; XP002150496 abstract & JP 60 258211 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 20 December 1985 (1985-12-20)	1-6
X	US 2 909 574 A (R. A. WOODLE) 20 October 1959 (1959-10-20) claims	1-10
X	US 3 242 641 A (E. C. MAKIN JR) 29 March 1966 (1966-03-29) claims	1-6
X	EP 0 395 857 A (HÜLS CHEMISCHE WERKE AG) 7 November 1990 (1990-11-07) claims column 4, line 53 - line 57	1-6
X	DE 36 12 443 A (ERDÖLCHEMIE GMBH) 22 October 1987 (1987-10-22) claims	1,2,4,5
X	WO 98 40450 A (AMOCO CORPORATION) 17 September 1998 (1998-09-17) claims page 8, line 21 - line 26	1,2,4-6
P,X	WO 99 59943 A (BP AMOCO CORPORATION) 25 November 1999 (1999-11-25) page 8, line 20 - line 25 claims	1,2,4-6



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06561

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1262261 B		NONE	
DE 1187603 B		NONE	
DE 1183491 B		NONE	
GB 879506 A		NONE	
JP 60258211 A	20-12-1985	JP 5050525 B	29-07-1993
US 2909574 A	20-10-1959	NONE	
US 3242641 A	29-03-1966	NONE	
EP 0395857 A	07-11-1990	DE 3914817 A	08-11-1990
		AT 110047 T	15-09-1994
		AU 620987 B	27-02-1992
		AU 5473590 A	08-11-1990
		BG 60554 B	28-08-1995
		BR 9002090 A	13-08-1991
		CA 2015789 A	05-11-1990
		CS 9002220 A	15-01-1992
		DD 294245 A	26-09-1991
		DE 59006810 D	22-09-1994
		ES 2058640 T	01-11-1994
		FI 94623 B	30-06-1995
		HU 54332 A, B	28-02-1991
		JP 2306926 A	20-12-1990
		JP 2726138 B	11-03-1998
		KR 9706883 B	30-04-1997
		NO 178297 B	20-11-1995
		PT 93819 A, B	08-01-1991
		RU 2058976 C	27-04-1996
		US 5177282 A	05-01-1993
		ZA 9003391 A	27-02-1991
DE 3612443 A	22-10-1987	NONE	
WO 9840450 A	17-09-1998	US 6080905 A	27-06-2000
		AU 6671598 A	29-09-1998
		EP 0964904 A	22-12-1999
		US 6124517 A	26-09-2000
WO 9959943 A	25-11-1999	US 6124517 A	26-09-2000
		AU 3668999 A	06-12-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nales. Anzeichen  
PCT/EP 00/06561

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C07C7/12 C07C7/13		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 12 62 261 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 7. März 1968 (1968-03-07) Ansprüche	1,2,4-6
X	DE 11 87 603 B (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 25. Februar 1965 (1965-02-25) Ansprüche	1,2,4-6
X	DE 11 83 491 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 17. Dezember 1964 (1964-12-17) Ansprüche	1,2,4-6
X	GB 879 506 A (SHELL RESEARCH) 11. Oktober 1961 (1961-10-11) Ansprüche Seite 3, Zeile 10 - Zeile 13	1,2,4-10
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abenddatum des internationalen Recherchenberichts
19. Oktober 2000		07/11/2000
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter  Van Geyt, J

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abstraktionszentrum

PCT/EP 00/06561

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	"VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN OLIGOMERISIERUNG VON MONOOLEFINEN" RESEARCH DISCLOSURE, Nr. 415, November 1998 (1998-11), Seiten 1445-1451, XP000824939 Havant ISSN: 0374-4353 Seite 1446 -Seite 1447	1-6
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 4, 28. Juli 1986 (1986-07-28) Columbus, Ohio, US; abstract no. 24768u, Seite 10; XP002150496 Zusammenfassung & JP 60 258211 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 20. Dezember 1985 (1985-12-20)	1-6
X	US 2 909 574 A (R. A. WOODLE) 20. Oktober 1959 (1959-10-20) Ansprüche	1-10
X	US 3 242 641 A (E. C. MAKIN JR) 29. März 1966 (1966-03-29) Ansprüche	1-6
X	EP 0 395 857 A (HÜLS CHEMISCHE WERKE AG) 7. November 1990 (1990-11-07) Ansprüche Spalte 4, Zeile 53 - Zeile 57	1-6
X	DE 36 12 443 A (ERDÖLCHEMIE GMBH) 22. Oktober 1987 (1987-10-22) Ansprüche	1,2,4,5
X	WO 98 40450 A (AMOCO CORPORATION) 17. September 1998 (1998-09-17) Ansprüche Seite 8, Zeile 21 - Zeile 26	1,2,4-6
P,X	WO 99 59943 A (BP AMOCO CORPORATION) 25. November 1999 (1999-11-25) Seite 8, Zeile 20 - Zeile 25 Ansprüche	1,2,4-6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Klass. Altkennzeichen

PCT/EP 00/06561

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1262261 B		KEINE	
DE 1187603 B		KEINE	
DE 1183491 B		KEINE	
GB 879506 A		KEINE	
JP 60258211 A	20-12-1985	JP 5050525 B	29-07-1993
US 2909574 A	20-10-1959	KEINE	
US 3242641 A	29-03-1966	KEINE	
EP 0395857 A	07-11-1990	DE 3914817 A	08-11-1990
		AT 110047 T	15-09-1994
		AU 620987 B	27-02-1992
		AU 5473590 A	08-11-1990
		BG 60554 B	28-08-1995
		BR 9002090 A	13-08-1991
		CA 2015789 A	05-11-1990
		CS 9002220 A	15-01-1992
		DD 294245 A	26-09-1991
		DE 59006810 D	22-09-1994
		ES 2058640 T	01-11-1994
		FI 94623 B	30-06-1995
		HU 54332 A, B	28-02-1991
		JP 2306926 A	20-12-1990
		JP 2726138 B	11-03-1998
		KR 9706883 B	30-04-1997
		NO 178297 B	20-11-1995
		PT 93819 A, B	08-01-1991
		RU 2058976 C	27-04-1996
		US 5177282 A	05-01-1993
		ZA 9003391 A	27-02-1991
DE 3612443 A	22-10-1987	KEINE	
WO 9840450 A	17-09-1998	US 6080905 A	27-06-2000
		AU 6671598 A	29-09-1998
		EP 0964904 A	22-12-1999
		US 6124517 A	26-09-2000
WO 9959943 A	25-11-1999	US 6124517 A	26-09-2000
		AU 3668999 A	06-12-1999